



中国化学学会 中国力学学会
第五届全国流变学学术会议论文集

流 变 学 进 展

ADVANCES IN RHEOLOGY

金日光 主编

化学工业出版社

前 言

流变学的研究对象从广义上讲包括一切事物,凡是它们的变化都可以从流变学的角度加以研究之。比如,有人用流变学的观点研究人口流动问题、铁路运输流量问题、地球气候变化规律及地震问题;也有人从流变学角度研究我国象形文字变化的历程,并联系中国文字的字根和英文字母间的关系,提出了快速输入汉字的发明专利。从狭义的定义上讲,流变学是介于物理、化学、力学和工程技术之间的一门边缘的生长学科,主要研究材料(包括金属、非金属、高分子、复合四大材料)的变形和流动规律及其工程应用。所以研究的分支相当多,如在血液流动领域里建立了“血液流变学”、在材料断裂领域里建立了“断裂流变学”、在地质领域还建立了“岩石滑坡流变学”等等,可见任何其他学科很难同流变学的广泛性、普通性、针对性和实用性等方面进行比拟。因此流变学是人们最能开拓、最能发挥创造性的非常开阔的天地。正是这样,我国许许多多的学者和工程技术人员一直关注流变学及其在各种研究领域中的应用问题,比如非牛顿流体流变学、粘弹性流变学、高聚物流变学、多相流变学、工业流变学、石油流变学、生物流变学、地质流变学、食品流变学等等。

自1985年中国力学学会和中国化学学会联合组建了全国性流变学专业委员会(对外称中国流变学学会)以来,在长沙、成都、上海、广州召开过全国性流变学学术会议,这一次是第五届会议,同时也是全国第二届石油流变学学术会议。从本次会议论文来看,涉及面很广:有关于非线性流变本构理论方程、无弹性触变、非线性流体触变性、电流变体、液晶分子流变学理论、石油流变学、金属流变成型、大分子构象与粘弹性、高分子自扩散、缺陷流变理论、泥石流的流变、血液流变、食品流变、聚合物加工流变、复合材料流变等等。此外特别值得注意的是有几篇论文涉及到多相材料的流变相态学及其工程技术问题,其中有的集中研究了聚合物海-岛相流动动力学问题、有的研究分散度对流变性能的影响、有的则用量子统计理论来研究均匀性标度与流变和力学性能关系。总起来说,论文的学术水平比往年有所提高,这是很值得庆贺的事情。

本人作为本届会议论文集的主编感谢各位作者的支持、感谢化学工业出版社编辑为出版论文集所做的辛勤工作。还要感谢会议筹备组负责人吕亚非教授和承办会议的材料科学与工程学院院长周亨近教授以及筹备组成员李钟华副教授、陈松、田明、吴红秀硕士生和吴长宗、黄润平等同志。

由于本人水平和精力有限,不免有许多不足之处,甚至错误之处,特请作者原谅,并请读者指正。

金日光
1996.11 北京

中国化学学会 中国力学学会
流变学委员会

第五届全国流变学学术会议组织委员会

主席:	金日光 教授	(北京)
委员:	江体乾 教授	(武汉)
	袁龙蔚 教授	(湘潭)
	韩式方 研究员	(成都)
	吴大诚 教授	(成都)
	范 椿 兼职教授	(北京)
	范西俊 教授	(杭州)
	秦同洛 教授	(北京)
	孙荀英 教授	(北京)
	唐国俊 教授	(广州)
	王镇东 教授	(天津)
	王启宏 教授	(武汉)
	许元泽 教授	(北京)
	罗迎社 教授	(湘潭)
	梁瑞凤 研究员	(北京)
	方 智 中国化学会秘书长	(北京)
	何 林 中国力学会秘书长	(北京)

目 录

1 专题评论

- 1-1 面向 21 世纪的流变学 ————— 江体乾 (1)
- 1-2 多相高分子材料流变相态学及其工程技术进展 ————— 金日光 (5)
- 1-3 含缺陷流变体理论及其应用研究 ————— 杨挺青 (11)
- 1-4 各向异性流体-液晶高分子流变学研究 ————— 韩式方 (15)
- 1-5 无弹性流体的温度触变现象 ————— 范椿 张衍礼 罗塘湖 杨祖佩 (22)
- 1-6 原油流变学研究及应用中的若干问题 ————— 张劲军 张帆 (28)
- 1-7 聚合物断裂过程的实验观测及损伤断裂模型 ————— 刘忠 李之达 (33)
- 1-8 试论缺陷演化过程中的热-力耦合作用 ————— 李之达 (39)
- 1-9 短纤维/橡胶、废胶粉/橡胶复合材料流变性能研究的一些进展
—— 周彦豪 赵素合 白国春 李东红 李晨 张立群 吴卫东 吴友平 周文 陈涛 (46)
- 1-10 Rheological Methods for Determining Molecular Weight and Molecular Weight
Distribution ————— Braun H Eckstein A Fuchs K Friedrich Chr (51)
- 1-11 ARES 在流变测试技术中的应用 ————— 宛春 (61)
- 1-12 聚合物流体本构方程研究进展 ————— 梁瑞凤 (69)

2 流变应用基础理论及分析

- 2-1 试论电流变学理论基础 ————— 李之达 (75)
- 2-2 金属流变成型理论与应用研究 ————— 罗迎社 罗凯文 (83)
- 2-3 聚合物流动分子水平的数值模拟 ————— 方建农 范毓润 戴志潜 范西俊 (90)
- 2-4 洞群围岩的粘弹性变形分析 ————— 杨江远 徐平 杨挺青 (95)
- 2-5 圆珠笔及印刷油墨的本构方程研究 ————— 王平 江体乾 (99)
- 2-6 血液滞后环本构方程的研究(I) ————— 方波 金浩 江体乾 (104)
- 2-7 血液滞后环本构方程的研究(II) ————— 方波 江体乾 (109)
- 2-8 带分数导数的粘弹性流体本构方程的建立(II) ————— 宋道云 江体乾 (114)
- 2-9 卡森液体的环空流、柯特流及螺旋流 ————— 郑应人 (119)
- 2-10 非牛顿幂律流体经过双层分形介质不定常径向渗流 ————— 刘慈群 李凡华 (124)
- 2-11 含增粘剂润滑油非线性本构方程的探讨 ————— 冯忠刚 (129)
- 2-12 三维搅拌流场数值模拟 ————— 戴志潜 范毓润 方建农 范西俊 (133)
- 2-13 流场中高分子熔体大分子构象唯象定律与粘弹特性 ————— 周持兴 余敏强 (137)
- 2-14 高分子自扩散系数的研究 ————— 周持兴 朱志勇 (141)
- 2-15 非线性弹性-粘弹性相应原理 ————— 刚芹果 (144)
- 2-16 聚合物熔体挤出中第一法向应力差的预测 ————— 梁基照 唐国俊 (146)

3 石油流变学

- 3-1 一种确定非牛顿流体触变性的方法 ----- 艾慕阳 (151)
- 3-2 管流剪切对改性原油流动性的影响 ----- 刘天佑 曹强 高艳清 (158)
- 3-3 高温高压对两性复合离子型钻井液流变性的影响 ----- 韩洪升 张振华 孙玉学 (168)
- 3-4 蜡对润滑油低温流变性的影响研究 ----- 王延臻 劳永新 罗哲鸣 (172)
- 3-5 流变学测试监测凝胶的形成过程 ----- 韩明 刘戈辉 李宇乡 (176)
- 3-6 掺入馏分油稀释及添加降凝剂综合处理对新疆混合原油低温流动性的改善
作用 ----- 赵堂华 张帆 (180)
- 3-7 改善南海原油流动性的试验研究 ----- 蔡一全 (185)
- 3-8 聚丙烯酰胺/醋酸铬缓冲体系的交联反应 ----- 刘敏 (190)
- 3-9 改性原油低温流动性定量评价方法研究 ----- 张衍礼 罗塘湖 遇宁 (193)
- 3-10 异常压力气藏 $p/Z-Gp$ 图中直线偏转的原因分析
----- 张丽因 初迎利 董剑霞 杜卉 (200)
- 3-11 流动对含蜡原油蜡沉积影响的实验研究 ----- 连胜江 刘敏 王家禄 (205)
- 3-12 香豆胶用于压裂液的全面流变学表征 ----- 崔明月 (209)

4 电流变及液晶流变学

- 4-1 聚噻吡啶酮的合成及其电流变特性的研究
----- 毛春晖 林原斌 王安民 黄宜坚 李军 (218)
- 4-2 ERF 在圆锥面间切向流动的电流变特性的研究
----- 王安民 黄宜坚 刘湘辰 李军 毛春晖 (223)
- 4-3 ERF 在圆筒式阻尼器中的流变特征 ----- 李军 黄宜坚 王安民 (229)
- 4-4 电流变液增压器的设计 ----- 刘湘辰 黄宜坚 王安民 胡自化 朱石沙 (234)
- 4-5 热致型高分子液晶改善特种工程塑料加工性能的研究
----- 狄英伟 谢德民 王宗顺 李滨耀 (238)
- 4-6 热致液晶共聚酯酰胺对 PET/PA66 共混物形态结构和流变性能的影响
----- 解孝林 吴大诚 申屠宝卿 李伯耿 潘祖仁 (240)
- 4-7 液晶共聚酯酰胺和 PET 共混物的流变性能与成纤性 ----- 解孝林 吴大诚 (244)
- 4-8 热致液晶性无规共聚酯酰胺的流变性能 ----- 解孝林 吴大诚 (249)
- 4-9 壳聚糖悬浮液的电流变效应的研究 ----- 吴永珠 黄恒超 沈家瑞 (352)

5 多相流变相态学

- 5-1 JRG 量子标度与超韧尼龙合金流变及力学性能关系的研究(I)
----- 汪晓东 陈松 金日光 (255)

5-2 JRG 量子标度与超韧尼龙合金流变及力学性能关系的研究(II)

- 金日光 汪晓东 陈松 (263)
- 5-3 简单剪切流场中高聚物分散相液滴的形变 ----- 张洪斌 周持兴 张之涵 (269)
- 5-4 分散度对流体特性依赖关系的新认识 ----- 林爱华 宿世春 林金铸 (272)
- 5-5 共混聚合物海-岛结构动力学研究 ----- 周持兴 张洪斌 (277)
- 5-6 超细碳酸钙与邻苯二甲酸二辛酯悬浮液的触变性和屈服应力
----- 徐健 方图南 古宏晨 顾燕芳 (280)
- 5-7 超细碳酸钙浓悬浮体的特性粘度、极大堆砌分数和屈服应力
----- 陈飞跃 宫项 方图南 (284)
- 5-8 AP/HTPB 悬浮液的流变特性研究 ----- 唐汉祥 (288)
- 5-9 尼龙 11/MBS 共混物流变行为的研究 ----- 李齐方 冯威 陈松 金日光 (294)
- 5-10 非刚性微球的粘性运动及其在共混相分离中的应用 ----- 李胡锡 周持兴 (301)

6 食品、血液、泥石和加工流变学

- 6-1 不同加工条件对可可液块流变性的影响 ----- 吴湘萍 张辉 徐健 方图南 (305)
- 6-2 代可可脂巧克力浆的屈服应力 ----- 张辉 方图南 吴湘萍 (310)
- 6-3 红细胞膜的流变性能研究 ----- 陈浩扬 (315)
- 6-4 血管转移和移植过程中血流动力学及改变的探讨 ----- 俞学中 (317)
- 6-5 高浓度粘性泥石流的流变性研究 ----- 王裕宜 张辉 金树柏 方图南 (321)
- 6-6 密炼机流变理论在混炼工艺中的应用
----- 张海 贺德化 李华 吴广潮 陈薇 马铁军 (326)
- 6-7 聚氨酯弹性体中聚醚多元醇/液化 MDI 反应的化学流变性研究
----- 姜志国 周亨近 潘碧莲 (331)
- 6-8 气体辅助注塑产品工艺开发与研究 ----- 陈榕 梁瑞凤 (333)
- 6-9 活化胶粉胶料的加工流变性能 ----- 赵素合 白国春 吴友平 周文 周彦豪 (339)
- 6-10 晶须/橡胶复合材料的流变特性 ----- 张立群 冯威 耿海萍 冯予星 金日光 (344)
- 6-11 用简易的熔体流动速率测试评价不同牌号 HDPE 的流变性
----- 周德慈 陈忠汉 (350)
- 6-12 短碳纤维增强热塑性树脂基复合材料的加工流变性 ----- 吕亚非 (357)

面向 21 世纪的流变学

江体乾

(全国流变学专业委员会主任委员, 华东理工大学流变学研究室, 上海 200237)

现代流变学的研究从本世纪 20 年代开始, 直到二次世界大战时才得到重视, 以后随着合成材料的需要, 高效洗涤液、稠化润滑油和压敏粘合剂的出现以及现代医药工程学、功能高分子的兴起, 到本世纪后半叶, 得到了重大突破^[1]。本世纪流变学的重大成就有:

(1) 计算流变学的形成和发展

计算机是本世纪 50 年代发展起来的, 以后逐渐普及到个专业。1984 年出版了 Walters 等的《非牛顿流体的数值模拟》, 此书总结了以前有关这方面的论文, 是计算流变学形成的一个突出标志。现在流变学数值模拟已经成为一个成熟的并且具有重要实际应用的研究方向^[2]。这种趋势仍在不断发展之中, 如 Brown 动力学模拟的出现等等^[3]。

(2) 分子理论的不完善

自从 Rouse、Zimm 等研究聚合物溶液分子理论以来, 直到 Doi 和 Edwards 的管内蠕动学说发表, 可以说分子理论已在不断的完善^[4]。

(3) Boger 流体的创造

无论从实验或计算角度, 流变学的研究中时常碰到粘性与弹性的耦合问题, 尽管计算机可以设定粘性变动弹性或者相反, 但计算结果得不到实验验证。Boger 流体的创造就解决了这个问题, 因为它是一种高弹性恒粘度液体, 已可以达到固定一个改变另一个的目的, 实在是一大成就^[5]。试想你可以将在实验中的粘弹性和触变性分开吗? 这也许是廿一世纪的事。

(4) 电、磁流变学的出现

电流变真正引起重视始于本世纪 40 年代两相电流变液体的问世。它证实了“人造”悬浮液显示出大的、可逆的电流变效应, 即零场时为牛顿流体, 电场时出现一个屈服应力, 且随场强增加而增加。到 80 年代和 90 年代, 由于一些先进的技术大国, 如美、英、德、日等相继投入人力和财力, 使其得到迅速发展^[6]。由于对提高电流变液的屈服应力不满意, 又有磁流变体的出现, 这是近年的事。

(5) 液晶中第一法向应力差负值的发现

人们对聚合物等物料, 知道其第一法向应力差 N_1 为正值, 第二法向应力差 N_2 为负值且 $N_2 < N_1/10$, 这一点已为人们所公认, 也为理论所证实。但是液晶则反常, 在某些液晶高分子熔体中能观察到负值 N_1 , 零值或负值模口胀大, 而这些熔体是高弹性的^[1]。且不管理论怎样解释, 它突破了原有界限, 就是一个新贡献。

除了以上 5 点以外, 或许还可以举出许多成就, 这是仁者见仁, 智者见智的事, 就不再说。但是, 流变学还留下至少两个基本问题, 即(1)屈服应力问题; (2)触变性与粘弹性的分离问题, 本世纪未获得圆满解决, 必将留给下一世纪的后人。

(1) 屈服应力问题

屈服应力问题也许是本世 20 年代由 Bingham 模型引入的^[8]

$$\eta_p \rightarrow \infty, \quad \tau < \tau_y \quad (1)$$

$$\eta_p = \eta'_p + \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}}, \quad \tau \geq \tau_y \quad (2)$$

在此模型中有一个 τ_y ，定义规定只有当应力 τ 超过 τ_y 材料才开始流动。

式中， η_p 为塑性粘度， η'_p 是具有粘度因次的常数， $\dot{\gamma}$ 为剪切速率。

事实上，当有下列情况发生时，材料行为都将偏离此模型^[7]：

- 1) 流动曲线不是直线，除非在十分狭小的 $\dot{\gamma}$ 范围内；
- 2) 一个 τ 对应不止一个 $\dot{\gamma}$ ；
- 3) 屈服应力不确定。

实际材料的流变特性往往如图 1 所示。

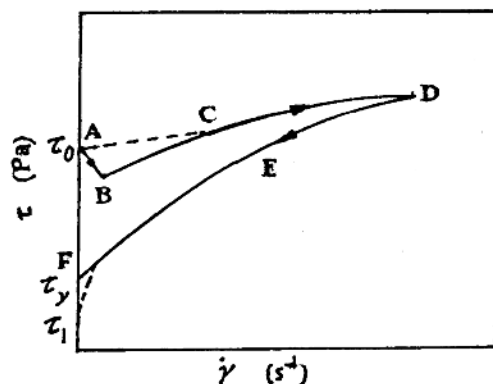


图 1 塑性流动曲线

当应力从 0 开始增加时，达到 τ_0 (点 A) 前并不流动，然后突然开始流动，流动速率与材料性质和仪器的特点有关。如应力不受流动的影响，则 $\dot{\gamma}$ 可达新值 C；继续增大应力， $\dot{\gamma}$ 也随之增大如 CD 所示。不过在大多数仪器中，往往在 A 点突然受到应变从而使 τ 降低到 B 值。当应力再增加时，沿 BCD 变化。回程则沿 DE 变化，在 F 点可以期望有一应力 τ_y 无限持续下去。实际上，此时可出现非常缓慢的流动，最终在无流动情况下，应力维持在 τ_l ， τ_l 往往比 τ_y 小得多。上屈服应力对许多实际情况是很重要的。下屈服应力 τ_y 是从流动曲线外推而得。可见，只有当曲线 BCD 和 DEF 相当接近或重合时才能用 Bingham 模型。以上为屈服应力的不确定性。

毫无疑问，屈服应力的概念有助于某些实用目的。但是，是否存在屈服应力，是

否所有的非牛顿材料都有一个有限零剪粘度？我们可以说，对于稀溶液，无疑在最小应力作用下即发生运动，在重力场中流体表面展平，不存在屈服应力。但对于象凝胶、润滑脂、冰淇淋以及硬膏状等材料，在自身重力作用下永远不会展平，是否存在屈服应力呢？越来越多的实验证明，即使更浓的体系在很低的应力极限内也会流动，看起来不流动，只是因为零剪粘度太高，有时需要很多年才能产生肉眼可觉察出的稍许流动罢了。

这个问题只有借助于更精密、在超低剪区具有很高灵敏度的流变仪器才能解决。所以，超低剪区的流变学研究将是廿一世纪的任务之一。

(2) 触变性 与 粘弹性的分离问题

根据公认的定义，在剪切应力下粘度逐渐降低，随后去掉剪应力，结构逐渐恢复者，称之为触变性^[9]。与此相反类型的行为，称为反触变性。这类流体有两种方法予以测量：第一种施加一个 $\dot{\gamma}$ 或 τ 的阶跃变化，第二种为触变环实验。

粘弹性一词表示在材料中粘性和弹性同时存在。从哪怕是线性粘弹性本构方程，如 Jeffreys 模型：

$$\tau + \lambda_1 \frac{\partial \tau}{\partial t} = \eta_0 \left[\dot{\gamma} + \frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial t} \right] \quad (3)$$

也可以看出，其中 τ 和 $\dot{\gamma}$ 都是时变的。换句话说，这两类材料都是依时性的。有时粘弹性流体在剪切速率逐渐增大然后再下降时得到的流动曲线，类似于一个负的触变环，即使无仪器误差时也是这样。众所周知，触变性与粘弹性的根本区别在于去掉施加的应力后，粘弹性材料作应力松弛，而触变性材料则应直线下降。实际上，触变性材料也有一个结构重建过程，很难加以严格区分。

按触变性定义，有时它又与粘弹性材料的剪切变稀混为一谈，也许这个问题的解决需从分子水平入手。此问题只好留给廿一世纪的后人加以解决。

除上述两个历史遗留的难题外，可以预料下世纪必将在下列几方面取得进展：

(3) 分子流变学的形成和发展

在廿世纪末的这几年里，随着计算机硬件的飞速发展，容量和速度都有显著提高。一种新的、基于分子运动模拟手段，即 Brown 动力学模拟已经出现。其特点在于以分子模型取代本构方程，从微观预测宏观性质^[3]。由于这种模拟需要的计算机容量太大，以至目前最大容量的计算机也只能模拟 1000 个左右的分子随机运动。所以国内学者又提出将有限元方法与随机模拟相结合，以减少计算量和所需内存量。这种因地制宜的方法必将推动分子流变学的发展。

(4) 电磁流变学、智能材料流变学的实用化

随着航天航空事业的进一步发展，为电磁流变学、智能材料流变学提供了用武之地。目前，电流变的小型汽车部件，如减震器等已进入市场，预计下一世纪必将在汽车、液压、健身器材等行业得到进一步的开发利用。这种实用化的趋势锐不可挡，未来技术将变为现实技术走上市场。

(5) 医学生物流变学的蓬勃发展

21 世纪是生命科学的世纪, 因之, 医学生物流变学必将得到蓬勃发展。目前, 医学界已开始注意血液流变学疗法, 如在血液中加入一种诱导净化剂, 使其中的低密度脂蛋白以及纤维蛋白原沉淀下来加以去除^[10], 即体外循环诱导沉淀法, 在治疗心脑血管疾病和高血脂症方面正显示出强大的生命力。可使中风后遗症明显消除, 恢复正常。尤其是血液净化治疗血癌技术, 正在探索之中, 预计下一世纪必有很大发展。

除上述几点外, 象传统的聚合物加工流变学一样, 食品始终为人们所必须, 农业及食品流变学也是 21 世纪的支柱之一, 恼人的剪切变稀现象必将得到进一步的理解与控制。

以上为管见所及, 难免挂一漏万, 意在抛砖引玉。希我流变学界, 尤其是青年学者, 认清方向, 迅速占领阵地, 利用本世纪留给你们的最后几年时间, 缩短与世界学术界的差距, 组成一支浩浩荡荡的大军, 为实现夺取几块金牌的目标向廿一世纪挺进!

参考文献

- 1 巴勒斯 H A 等. 流变学导引. 北京: 中国石化出版社, 1989, 1 ~ 4, 20 ~ 23, 120 ~ 121
- 2 Bird R B, Wiest J M. Annu Rev Fluid Mech, 1995, 27: 169 ~ 193
- 3 范西俊. 力学学报, 1991, 23 (4): 400 ~ 410
- 4 Bird R B, et al. Dynamics of Polymeric Liquids, Vol. II. Wiley, N. Y. 1987, 1 ~ 4, 17 ~ 20, 307 ~ 345
- 5 Boger D V. J Non-newtonian Fluid Mech, 1977, 3: 87 ~ 91
- 6 Tao R, Roy G D (Ed.). Electrorheological Fluids. WSPC, Singapore, 1994, 1 ~ 32
- 7 江体乾. 工业流变学. 北京: 化学工业出版社, 1995, 145 ~ 146
- 8 Crochet M J. Rubber Chem Technol 1989, 62(4): 426 ~ 455
- 9 Cheng D C-H. Nature, 1973, 245: 93 ~ 95
- 10 Fang B, Jiang T Q. Proceedings '95 China-Korea Conference on Separation Science and Technology. Tianjin, China. 1995, 618 ~ 625

多相高分子材料流变相态学及其工程技术进展 ——论高分子合金亚微群子标度与流变性能关系

金日光

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京100029)

1 问题的提出

生命科学、新型能源、新型材料、信息高速公路、高速航天、海洋、现代农业、环境生态等8个方面的科学及工程技术是当今世界和21世纪将普遍关注的新兴研究领域。其中材料、能源、信息和生命科学与工程是最先导的领域。尤其是新型高性能和高功能材料是所有这些领域发展所需要的首要物质基础,而在高性能化的材料及其加工应用中,我国倡导的流变相态学及其工程技术越来越显得重要。特别是在高分子材料领域里显得更为突出。

众所周知,当代高分子材料科学与工程的根本目的是如何将通用高分子材料工程塑料化,如何使通用工程塑料进一步变为高性能工程塑料,进而而成为超高强超韧的超级工程塑料。为了达到这一目的要以下四方面着手:(1)通过一次性合成或多层次化学及物理改性来研制新型材料;(2)研究和发现新型结构与亚微观形态和分布,达到材料的最佳相态;(3)研究上述固体相态在流变过程中所表现的粘弹性及其流团的亚微相态学,从而推出最佳加工流变工程条件及其工艺,为制品的大型化、工程化创造条件;(4)研究多相高分子合金材料的高强、超韧、高流动化之间的相互关系,全面地提高材料的综合性能,并预测材料的长期使用性能,最终确定材料的开发应用的可行性,进而达到科技成果转化成大型化及工业化的目的。在上述四方面中第(2)、第(3)是高分子合金材料流变相态学及其工程技术的主要内容,也是关联第(1)和第(4)的重要桥梁。而在解决这些问题中都涉及到不同高分子材料共混、相容的问题。所以,从事这方面的科技工作者都要认真考虑到流变相态学必须注意的八项必要条件和八项充分条件:

8项必要条件:

链结构条件:

- (1)溶解度参数相近原则
- (2)极性相似原则
- (3)表面张力匹配原则
- (4)电性相吸原则

相态条件:

- (5)链段等扩散原则
- (6)等粘性原则
- (7)亚微化和动态稳定性原则
- (8)相态热历史稳定原则

8项充分条件:

内在条件:

- (1)相容性原则
- (2)岛相适度分布原则
- (3)均匀分散原则
- (4)界面强度适度原则

使用条件:

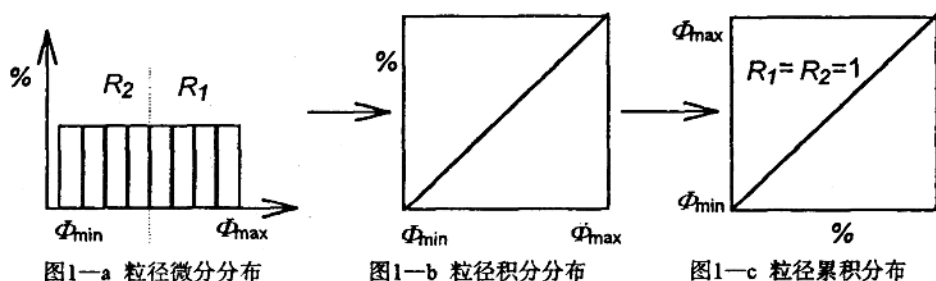
- (5)加工流变性能最佳原则
- (6)综合性能最佳原则
- (7)最廉价原则
- (8)工程耐久原则

但是高分子材料的组成与链结构选定之后,在所有这些原则中至关重要的因素是相态及其分布状况。因为这一因素左右着高分子材料的加工流变性能,以至从根本上影响材料的力学性能、热性能、长期使用性能,所以当前研究高分子合金的多相结构及其与各种物理—机械性能之间的关系是一个极为关注的热点,本文的主要目的就在于揭示它们之间的相互关系。

2 “海-岛”粒度分布的群子标度

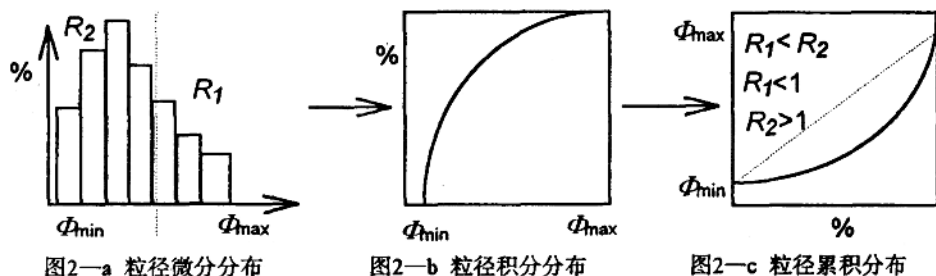
大量的实验表明,多相高分子合金大都以“海-岛”相态结构存在,其中“岛相”为分散相,“海相”为连续相,而分散相的粒度分布可用各种方程描述:如高斯正态分布,泊松分布,Flory分布,布列塞尔分布等等,但是这些方程都不能很好地拟合高分子合金岛相粒度分布,而用第四统计力学^[1]—JRG群子统计理论来处理这些粒度分布时,其效果非常好。从JRG群子理论角度看粒度分布有下列五种:

(1) 理想的多重分布(见图1):



当用 R_1 表示大粒子存在的倾向性, R_2 表示小粒子存在的倾向性时,在这种分布中,大、小粒子存在的倾向性都是相同的,因此 $R_1=R_2$ 。

(2) 偏细粒径分布(见图2):



在这种情况下,小粒子存在的倾向性大于大粒子存在的倾向性,故 $R_2>R_1$ 。

(3) 重心粒径分布(见图3):

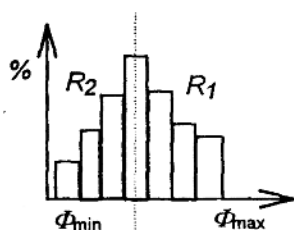


图3—a 粒径微分分布

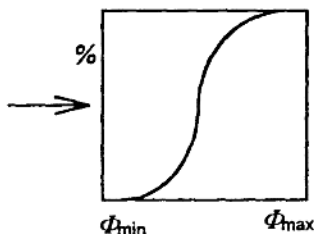


图3—b 粒径积分分布

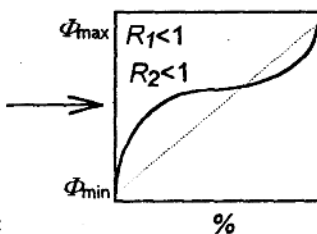


图3—c 粒径累积分布

在这种情况下,小粒子和大粒子存在的倾向都很小,故 R_1 、 R_2 的绝对值很小,且 $R_1 < 1$, $R_2 < 1$ 。

(4) 偏粗粒径分布(见图4):

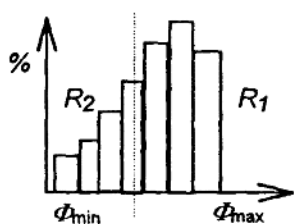


图4—a 粒径微分分布

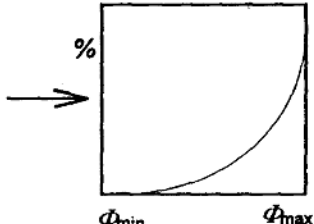


图4—b 粒径积分分布

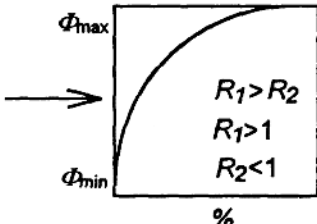


图4—c 粒径累积分布

在上述情况下,由于大粒子存在的倾向大于小粒子存在的倾向性,故 $R_1 > R_2$,且 $R_1 > 1$, $R_2 < 1$ 。

(5) 粒径双向分布(见图5):

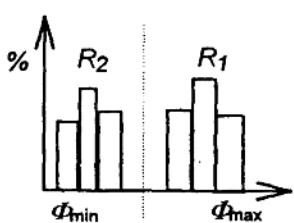


图5—a 粒径微分分布

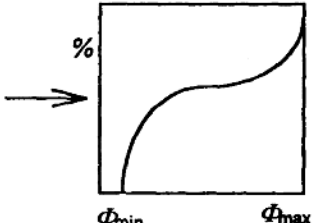


图5—b 粒径积分分布

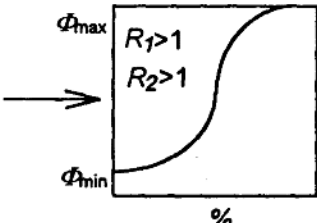


图5—c 粒径累积分布

在这种情况下,大、小粒子存在的倾向性都很大,故 R_1 和 R_2 的绝对值都大,且 $R_1 > 1$, $R_2 > 1$ 。

由此可以看出,倾向因子 R_1 、 R_2 可以直接用来反映多相合金中岛相粒度分布,故称其为反映粒径分布偏向的标度值(简称偏向度)。那么 R_1 、 R_2 如何计算呢?根据JRG

群子统计理论，所谓粒度分布实质上是指大粒子和小粒子存在的一种竞争结果^[2]，即：

大粒子+大粒子 $\xrightarrow{K_{11}}$ 大粒子群体

大粒子+小粒子 $\xrightarrow{K_{12}}$ 以大粒子为主的中等粒子群体

小粒子+小粒子 $\xrightarrow{K_{22}}$ 小粒子群体

小粒子+大粒子 $\xrightarrow{K_{21}}$ 以小粒子为主的偏中等粒子群体

根据JRG群子理论，大粒子群和小粒子群经过混合之后，总可以分成许许多多群子单元，而在每一个单元之中又有若干个大粒子和小粒子。(见图6)

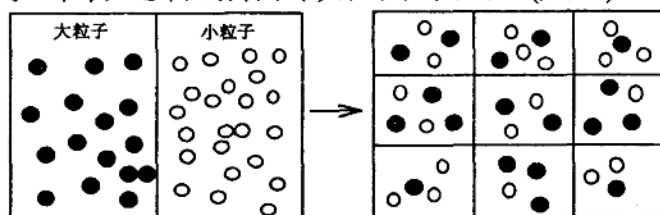


图6 群子形成模型

现设 λ_1 为一个群子中大粒子数目； λ_2 为同一个群子中小粒子的数目，不难推导出下列

$$\text{表达式}^{[3-5]}: \lambda_1 = 1 + \frac{K_{11}}{K_{12}} \frac{X}{1-X} = 1 + R_1 \frac{X}{1-X} \quad \lambda_2 = 1 + \frac{K_{22}}{K_{21}} \frac{X}{1-X} = 1 + R_2 \frac{X}{1-X}$$

X 为粒径累积分布，其中：

$R_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}$ ：表示小粒子越过中等粒度向大粒子群集的倾向性

$R_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}$ ：表示小粒子越过中等粒度向小粒子群集的倾向性

$\lambda_1 - 1 = R_1 \cdot \frac{X}{1-X}$ ：每一群子中多余大粒子数目

$\lambda_2 - 1 = R_2 \cdot \frac{X}{1-X}$ ：每一群子中多余小粒子数目

显然 $R_1 = 0, R_2 = 0$ 时， $\lambda_1 = 1, \lambda_2 = 1$ 。即每一群子中只有一个大粒子和一个小粒子(见图7)，这是大、小粒子最均匀分布的情形。

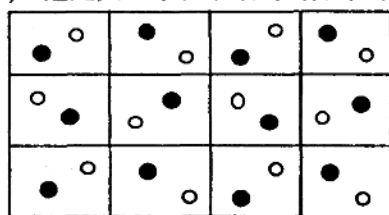


图7 高度均匀分布

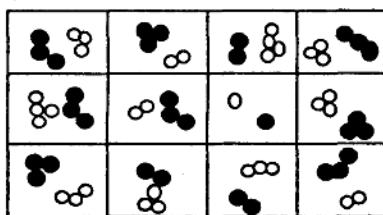


图8 高度非均匀分布

又如 $R_1 > 1, R_2 > 1, \lambda_1 > 1, \lambda_2 > 1$ 即每一个群子中有大量的大粒子和小粒子共存, 这时大小粒子分布最不均匀的情形。(见图8)

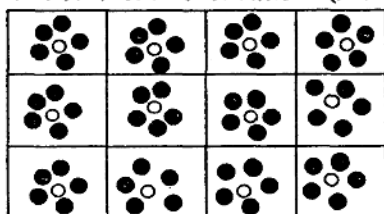


图9 偏重均匀分布

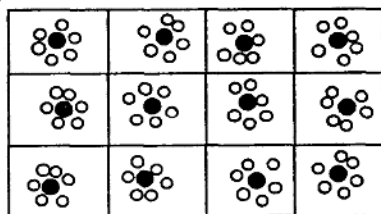


图10 偏细均匀分布群子

但是 $R_1 > 1, R_2 \rightarrow 0, R_1 \cdot R_2 \rightarrow 0$ 时, 也算是均匀分布(见图9); 反过来, $R_1 \rightarrow 0, R_2 > 1, R_1 \cdot R_2 \rightarrow 0$ 也同样是均匀分布(见图10)

由此可见, R_1, R_2 值的大小可以反映粒度分布均匀性, 故 $R_1 \cdot R_2$ 值称为均匀性标度, 这与通常标度概念是一致的, 因为 $(\lambda_1 - 1)(\lambda_2 - 1) = R_1 \cdot R_2$, 其中 $R_1 \cdot R_2$ 与其具体的微分分布无关。

根据 R_1, R_2 的定义, 从 Arrhenius 方程得到

$$R_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}} = K_1 e^{\frac{-\Delta E_1}{RT}}, \quad R_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}} = K_2 e^{\frac{-\Delta E_2}{RT}}, \quad \ln R_1 \cdot R_2 = R^0 - \frac{\Delta E_1 + \Delta E_2}{RT} = \ln(R^0 e^{\frac{-\Delta E}{RT}})$$

其中 ΔE 为某种粒度分布所需要的能量或活化能。不难看出 ΔE 越大, $R_1 \cdot R_2 \rightarrow 0$, 说明外界所附加的能量越大或者通过相容剂的方法促使粒度高度均匀分散, 反之 ΔE 越小, $R_1 \cdot R_2 > 0$ 说明多相体系的相分离越严重, 以至影响合金材料的力学性能及流变性能。 $R_1 \cdot R_2$ 对力学性能及流变性能的影响效果可能是完全一致的。比如岛相相越细, 力学性能(冲击性能, 抗张强度等)越高, 而流变性能(熔体粘度提高等)也有所下降(见图11和12)。

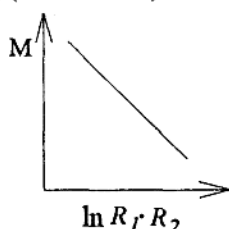


图11 力学性能与标度关系

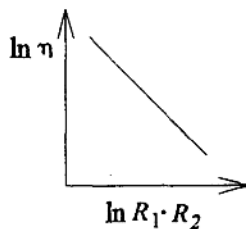


图12 粘度与标度关系

但如用短纤维及刚性高分子链的原位自增强条件下, 结果与上述过程正好相反。也有粘度与固态力学性能之间表面上没有直接相关的情形: 例如尼龙6/MBS/环氧树脂体系中随环氧树脂增强剂的增加, 除了增加尼龙6与MBS间相容性, 从而大幅度增加韧性之外, 又由于环氧树脂与尼龙间直接交联反应, 使体系的粘度大大提高, 而合金的脆性有所增加, 所以随相容剂的增加韧性有极大值, 而粘度则单调上升。在伴随有化学反应过程的增韧体系中, 力学性能与流动状态下的熔体粘度间就没有直接的连带关系。

参考文献

- 1 金日光. 第四统计力学—JRG量子统计理论现状与展望, 北京化工学院学报, 1993, 20(3): 12~25
- 2 Li Hangquan. The fourth statistical theory—JRG Sub-cluster theory, 93, IUPAC, Proc. A-2
- 3 金日光. 模糊量子论. 哈尔滨: 黑龙江科技出版社, 1985
- 4 Jin Riguan and Li Hangquan. Study of Polymer Blend with Sub-cluster Theory, J M S T, 1994, 10: 111
- 5 Jin Riguan. the essential thoughts and equation of sub-cluster theory, Proc of C-J Intl. conf. of Rheology, Beijing, 1991: 25~35

The Rheo-morphology of Multiphase Polymer Materials & its Advances in Engineering Technology ——Relationship between Sub-cluster Scale and Rheological Property of Polymer Alloy

Jin Riguan

*(College of Materials Science & Engineering, Beijing University
of Chemical Technology, Beijing 100029)*

Abstract Phase morphology and the distribution of the polymer particles are the critical factor for a given multiphase polymer material. In light of the Sub-cluster Statics theory, the distribution of polymer particles is just the result of the competition between the "big" and the "small" particle formation, and can be divided into five kinds. Using the linear Sub-cluster Scale R_1 、 R_2 , the relationship between the rheological property and Sub-cluster Scale can be achieved. The mechanical and reological property is decreased with $\ln(R_1 \cdot R_2)$ linearly, via in short fiber or in-situ rigid macromolecular enforced polymer materials. While Nylon 6/MBS/epoxy resin is an exception.

Keywords sub-cluster scale, rheological property, mechanical property

含缺陷流变体理论及其应用研究

杨挺青

(华中理工大学力学系, 武汉 430074)

1 引言

在各种结构、机械产品及其它工程中, 所使用的各种金属、聚合物、橡胶、陶瓷、岩石、混凝土、生物材料、复合材料和智能材料, 在制备过程或长期演化中、在不同环境与工况条件下, 往往出现裂纹、空洞、孔穴、夹杂、或界面缺陷, 成为带缺陷的流变体。带缺陷物体流变学^[1,2]揭示时间相关的材料损伤演化、缺陷扩展、形变过程与破坏机理, 研究缺陷演化的动力模式、物体粘弹塑性行为及其本构关系, 探讨带缺陷物体流变破坏理论和结构失效准则。

本文综述含缺陷流变体力学理论及其应用研究的若干进展。

2 含缺陷物体流变过程理论研究

带缺陷流变体基本理论研究, 源于其属于一个不可逆、非线性、热力耦合作用过程。袁龙蔚^[1]曾作过多方面的阐述与概括, 提出许多值得探索的问题。例如, 关于带缺陷流变固体的平衡律、质量流、热力理论以及对于金属材料的热磁效应研究; 关于裂纹尖端温度场、损伤演化及裂纹扩展判据的探讨; 结合实验结果分析缺陷演化、扩展规律、直至破坏的全过程, 探讨缺陷流变体宏观微观相结合的破坏理论。

关于粘弹性断裂理论研究, 可参阅文献[3][4]及其中引述的文献。最近, 王晓明和沈亚鹏^[3]探讨了热动力学理论在粘弹性断裂力学中的应用, 导出了两种全局和裂尖的能量释放率表达式。黄筑平和杨黎明^[6]研究了高孔隙度聚合物的力学行为, 给出有关材料的一维粘弹性本构关系。此外, 关于率敏感材料微孔洞、微损伤演化的统计规律和随机模型方面, 李晖凌^[7]引用了大量文献, 给出了较全面的评述。

3 含裂纹粘弹性体的流变与断裂

线粘弹性体裂纹及其断裂理论的早期研究工作, Williams、Knauss、Schapery、Christensen、Graham 和 Cartuey 等人作出了重要贡献^[3,4]。近几年来, 国际上进一步重视带缺陷粘弹性力学研究, 取得许多新进展。

裂纹的起裂、扩展描述及其测定方面。Zhang 和 Huang^[8]在前人工作基础上分析了粘弹性过程区对于裂纹起裂的效应; Huang^[9,10]等进行了粘弹性 PMMA 板裂纹扩展的试验研究。在[10]中, 还提出计算过程区的粘弹性模型和粘塑性模型, 通过能量释放率判据探讨起裂和扩展的条件。

关于裂纹扩展的理论分析。Linkov^[11]论述了“粘弹性介质中裂纹扩展的边值问